

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 801 169 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

15.10.1997 Bulletin 1997/42

(51) Int Cl. 6: D21C 9/16, D21C 9/10

(21) Numéro de dépôt: 97400497.0

(22) Date de dépôt: 04.03.1997

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FI FR GB SE

(72) Inventeur: Devic, Michel
69110 Saint-Foy-Les-Lyon (FR)

(30) Priorité: 12.04.1996 FR 9604611

(74) Mandataire: Rochet, Michel et al
ELF ATOCHEM S.A.,
Département Propriété Industrielle,
4-8, Cours Michelet,
La Défense 10 - Cedex 42
92091 Paris-La-Défense (FR)

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.
92800 Puteaux (FR)

(54) Procédé de délimification et de blanchiment de pâtes à papier chimiques

(57) La présente invention concerne un procédé de délimification et de blanchiment de pâtes à papier chimiques comprenant une ou plusieurs étape(s) de traitement par le peroxyde d'hydrogène, à une température

supérieure à 100° C et sous pression élevée en présence d'un polymère et d'un composé A choisi parmi l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium et les carbonates d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

EP 0 801 169 A1

Description

La présente invention concerne un procédé de délignification et de blanchiment de pâtes à papier chimiques.

5 Les pâtes à papier chimiques ou pâtes chimiques sont celles obtenues par cuisson de matières lignocellulosiques notamment du bois, en présence d'agents chimiques tels que la soude pour les pâtes KRAFT, le sulfite ou bisulfite.

Tous les types de bois peuvent convenir. A titre d'exemple on peut citer les bois de résineux comme les diverses espèces de pins et sapins, les bois de feuillus comme le bouleau, le peuplier, le hêtre et l'eucalyptus.

10 D'une manière générale, les pâtes chimiques obtenues par cuisson sont soumises à plusieurs étapes de traitements délignifiants et/ou blanchiment. Les premières étapes consistent à parfaire la délignification résultant de la cuisson sont suivies de celles de blanchiment.

15 A l'issue de ces traitements délignifiants et de blanchiment, les pâtes doivent en général présenter un niveau de blancheur élevé, un indice Kappa très faible tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques, c'est-à-dire sans dégradation importante de la cellulose. Cette dégradation est décelable par la mesure du degré de polymérisation (DP) de la pâte. Le DP doit rester aussi élevé que possible.

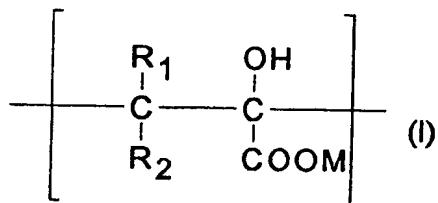
20 Ainsi dans la demande WO95/31598 est décrit un procédé de délignification et de blanchiment comprenant une étape de traitement par le peroxyde d'hydrogène en présence du silicate de métal alcalin à une température T supérieure à 100°C et à une pression supérieure à 1,5 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température T. Comme indiqué dans le tableau I de cette demande, la présence du silicate est nécessaire pour obtenir une pâte délignifiée et ayant à la fois un niveau de blancheur et un DP élevés.

25 Par ailleurs, l'article de MM. Bertel STROMBERG et Richard SZOPINSKI intitulé "Pressurized hydrogen peroxide bleaching for improved TCF bleaching" et présenté à la conférence "1994 International Pulp Bleaching Conference" montre que le blanchiment par le peroxyde d'hydrogène sous pression conduit à une dégradation substantielle de la cellulose.

30 Malgré ces préjugés la demanderesse a traité les pâtes chimiques sous pression, par du peroxyde d'hydrogène et en absence de silicate.

En effet, la demanderesse a découvert un nouveau procédé de délignification et de blanchiment simultané par le peroxyde d'hydrogène d'une pâte chimique, permettant d'obtenir une pâte fortement blanchie et ayant conservé un bon degré de polymérisation.

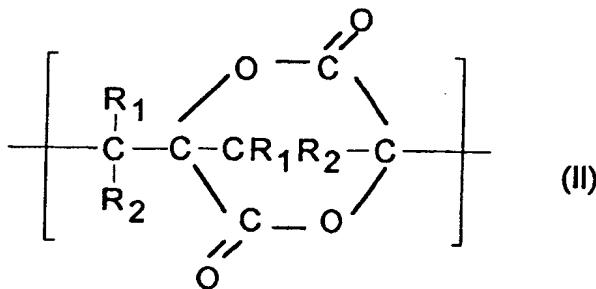
35 Ce procédé est caractérisé en ce qu'après prétraitement par un agent complexant ou séquestrant de métaux de transition, notamment le manganèse, il comprend une ou plusieurs étape(s) dans laquelle ou lesquelles la pâte subit un traitement par le peroxyde d'hydrogène à une température T supérieure à 100°C, à une pression supérieure à 1,5 fois la pression de vapeur d'eau saturante à la température T, en présence d'un polymère comprenant des motifs de formule (I) et/ou (II):



45

50

55



préfère utiliser une quantité comprise entre environ 0,1 % et environ 0,5 %.

La température du prétraitement est généralement de 20 à 100°C et de préférence comprise entre environ 60 et environ 90°C.

La durée du prétraitement par l'agent complexant est généralement de 1 à 30 minutes et de préférence de 5 à 15 minutes.

La consistance de la pâte pendant le prétraitement peut varier dans des limites allant de 1 à 25 %. Une consistance comprise entre 5 et 15 % est préférée.

Bien que le prétraitement par l'agent complexant puisse être effectué en milieu à pH acide, on préfère opérer à pH basique. Avantageusement le pH est supérieur à 7 et inférieur ou égal à 12,5. Un pH compris entre 8 et 10 est particulièrement préféré.

Le pH alcalin pendant le prétraitement peut être obtenu soit par l'alcalinité résiduelle de la pâte à l'issue du traitement à l'oxygène, soit par l'alcalinité de l'agent complexant ou séquestrant, soit encore par l'addition d'une base comme NaOH.

Pour la plupart des pâtes, l'alcalinité résiduelle de la pâte combinée à celle du DTPA permet d'obtenir un pH voisin de 9 sans addition de soude.

De préférence, la teneur en manganèse de la pâte avant le traitement au peroxyde d'hydrogène ne dépasse pas 5 ppm en poids par rapport au poids de la matière sèche de cette même pâte.

A l'issue du prétraitement complexant, la pâte est lavée à l'eau. Le lavage peut être effectué selon les techniques connues de l'industrie papetière avec de l'eau chaude ou froide.

A la pâte résultant du prétraitement complexant, on ajoute le peroxyde d'hydrogène, le composé A, le polymère comprenant des motifs de formule (I) et/ou (II) et éventuellement de l'eau de manière à obtenir la consistance choisie, puis on soumet le mélange à une pression supérieure à 1,5 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température T de traitement et ensuite on porte le mélange à la température T. L'ajout des réactifs à la pâte est effectué de préférence à température ambiante ou à une température inférieure à environ 60°C.

Selon une seconde variante, on peut dans un premier temps augmenter la pression puis mélanger les réactifs avec la pâte et augmenter simultanément la température.

De préférence on opère selon la première variante.

Les appareils généralement employés dans l'industrie papetière pour la cuisson des pâtes et permettant de maintenir la pâte imprégnée de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, du composé A et du polymère à une pression et à une température élevées pendant la durée choisie peuvent convenir pour la mise en oeuvre de l'étape de traitement par le peroxyde d'hydrogène, selon l'invention.

Après ce traitement, la pâte est décomprimée, éventuellement refroidie puis lavée avec de l'eau de manière à éliminer toutes les matières organiques et minérales solubles. L'eau de lavage peut être ensuite concentrée par évaporation puis incinérée dans une chaudière selon les techniques habituelles de l'industrie papetière.

Les cendres obtenues sont constituées en majeure partie de carbonate recyclable après purification.

Les effluents provenant de cette étape de traitement ne contenant que des matières organiques et carbonates métalliques, exempts de chlorure et de silicate, peuvent également être traitées avec ceux de l'unité de pâte KRAFT (liqueur noire).

La consistance de la pâte, lors du traitement par le peroxyde d'hydrogène est en général comprise entre environ 4 à 35 %. Le procédé peut être réalisé efficacement à de faible consistance environ de 4 à environ 10 % et le milieu réactionnel peut être aisément transféré par pompage.

Une consistance de la pâte comprise entre environ 15 et environ 25 % permet d'obtenir des niveaux de blancheur et de délinification élevés tout en économisant de l'énergie de chauffage. Une consistance comprise entre environ 8 et environ 20 % est avantageusement choisie car elle permet d'optimiser le rendement du procédé.

La pression à laquelle est soumise la pâte, atteint en général une valeur supérieure à 1,5 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température T du traitement par le peroxyde d'hydrogène avant que la température du milieu ne dépasse 100 °C. De préférence la pression est supérieure à 2 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température T de traitement.

Avantageusement on utilise une pression comprise entre 5 et 200 bars absolu. Pour des raisons pratiques de mise en oeuvre la pression est de préférence comprise entre 5 et 50 bars absolu. Une pression comprise entre 5 et 20 bars absolu est économiquement préférée.

La mise sous pression de la pâte peut être effectuée par tous les moyens appropriés permettant d'obtenir une pression supérieure à 1,5 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température T de traitement. Ainsi cette pression peut être établie à l'aide d'un gaz comprimé comme l'air ou l'azote. Elle peut également être obtenue en pompant la pâte avec une pompe centrifuge ou volumétrique haute pression dans une enceinte fermée.

La température réactionnelle T est le plus souvent comprise entre 110 et 180°C et avantageusement de 120 à 150°C.

Le traitement par le peroxyde d'hydrogène a en général une durée de 1 minute à 3 heures. La durée varie en sens

inverse de l'augmentation de la température. De préférence la durée est de 15 minutes à 1 heure. Ces durées relativement courtes permettent l'augmentation du rendement horaire de la fabrication de la pâte délinifiée et blanche.

5 A l'issue du traitement au peroxyde d'hydrogène, la pâte peut subir une seconde étape de traitement dans les mêmes conditions que précédemment ou dans les conditions usuelles (température inférieure à 90 °C, pression atmosphérique, milieu alcalin en présence soit de sulfate de magnésium soit de silicate de sodium) ou elle peut subir un traitement par le dioxyde de chlore dans les conditions connues de l'industrie papetière.

Les définitions des termes utilisés ci-dessus et par la suite, répondent aux normes suivantes :

10 Blancheur : norme ISO 2470

Indice Kappa : norme SCAN C1-59

Degré de Polymérisation (DP) : norme Scan SC 15-12.

PARTIE EXPERIMENTALE

15 Mode opératoire général

a) Prétraitement par l'agent complexant ou séquestrant

20 La pâte, après cuisson et éventuellement après délinification par l'oxygène, est mise en suspension à 10 % de consistance avec 0,5 % d'une solution commerciale à 40 % en poids de DTPA et chauffée à 15 minutes à 90°C. Le pH final est de 8 à 10 selon la pâte choisie.

La pâte est alors filtrée et lavée à l'eau déminéralisée.

b) Traitement au peroxyde d'hydrogène sous pression

25 La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, le composé A, l'acide poly- α -hydroxyacrylique ou le polylactone correspondant et l'eau déminéralisée nécessaire pour obtenir la consistance choisie, sont ajoutés à la pâte recueillie en a). Puis le milieu réactionnel ainsi obtenu est placé dans un autoclave en acier inox. L'autoclave complètement rempli est mis sous pression avec de l'air comprimé puis chauffé à la température T choisie pendant la durée choisie.

30 Afin de maintenir la pression à la valeur réactionnelle choisie, on ouvre par intermittence la vanne de dégazage de l'autoclave.

Après réaction, l'autoclave est refroidi puis décomprimé, la pâte est recueillie sur un filtre et lavée avec de l'eau déminéralisée. On effectue alors les mesures de la blancheur, de l'indice Kappa et du DP selon les normes de l'industrie papetière.

35 Les eaux de lavage peuvent être concentrées par évaporation puis incinérées. Les cendres constituées principalement de carbonate de sodium peuvent être recyclées.

Dans tous les exemples les quantités de réactifs sont exprimées en pour cent en poids par rapport au poids de la matière sèche de la pâte et les pressions sont, sauf indication contraire, exprimées en pression relative.

40 Dans les exemples 1 à 13 on utilise une pâte (KF1) KRAFT de feuillus d'origine industrielle, obtenue par cuisson et ayant les caractéristiques suivantes :

Blancheur = 34,8° ISO

Indice Kappa = 15,2

DP = 2100

EXEMPLE 1

La pâte (KF1) est soumise au prétraitement (a) par l'agent séquestrant puis traitée par le peroxyde d'hydrogène dans les conditions suivantes :

50 Consistance = 15 %

Température = 140°C

Durée = 20 minutes

Pression = 10 bars

55 H₂O₂ = 2 %

Na₂CO₃ = 10 %

Polylactone de l'acide poly- α -hydroxyacrylique (SPHA) = 1 %

Le pH de la pâte après le prétraitement est de 9,5. A l'issue du traitement 99 % du peroxyde d'hydrogène ont été consommés et le pH final est de 9,4.

Le degré de blancheur de la pâte est de 73,7° ISO, l'indice Kappa est de 7,4 et le degré de polymérisation (DP) est égal à 1 500.

5

EXEMPLE 2 (comparatif)

10

On opère de manière identique à l'exemple 1 mais en l'absence de l'acide poly- α -hydroxyacrylique et/ou polylactone correspondant. Le degré de blancheur est alors égal à 60,8° ISO, l'indice de Kappa est de 8 et le DP est de 1 100.

15

EXEMPLES 3 à 8

20

On opère de manière identique à l'exemple 1 sauf que la quantité de polylactone varie.

25

EXEMPLES 9 à 13

30

On opère de manière identique à l'exemple 1 sauf que la quantité de carbonate de sodium varie.

35

Le tableau I résume les caractéristiques de la pâte obtenue à l'issue des essais des exemples 1 à 13. Les figures 1-3 montrent l'effet bénéfique du carbonate de sodium et du polylactone sur la blancheur et le degré de polymérisation de la pâte KF1.

40

Tableau I

Exemple	Na ₂ CO ₃ %	Polymère %	Blanc ° ISO	IK	DP
1	10	1	73,7	7,4	1500
2	10	0	60,8	8	1100
3	10	0,1	62,7	7,9	1125
4	10	0,3	68,4	7,9	1300
5	10	0,4	71,4	7,8	1460
6	10	0,5	71,7	7,6	nd
7	10	0,75	73,4	7,6	nd
8	10	1,5	73,6	7,6	nd
9	1,5	1	60,6	nd	nd
10	2	1	61,5	nd	nd
11	4	1	69,1	nd	nd
12	6	1	70,3	nd	nd
13	8	1	73,2	nd	nd
nd = non déterminé					

45

EXEMPLES 14 à 19

Une pâte KRAFT (KF2) de feuillus ayant les caractéristiques suivantes :

50

Blancheur = 50,1° ISO

Indice Kappa = 9,7

DP = 1400

55

après cuisson et délimification à l'oxygène, a été utilisée dans les exemples 14 à 19.

Après prétraitement par l'agent complexant, la pâte est blanchie dans les conditions consignées dans le tableau II.

Les caractéristiques de la pâte à l'issue du traitement au peroxyde d'hydrogène sont également reportées dans le tableau II.

Dans l'exemple 18, on utilise 8 % d'une solution commerciale de silicate de sodium (de densité 1,33) à la place

du carbonate et de l'acide poly- α -hydroxyacrylique.

L'exemple 19 n'est pas conforme à l'invention, car une pression égale à la pression de vapeur d'eau saturante à la température de traitement a été appliquée.

5 **EXEMPLES 20 à 26**

Une pâte KRAFT de résineux (KR1) ayant les caractéristiques suivantes :

10 Blancheur = 34,5° ISO

Indice Kappa = 12,4

DP = 1 100

après cuisson et délignification par l'oxygène est soumise au traitement séquestrant a) en milieu basique (pH final = 9,3) puis traitée par le peroxyde d'hydrogène dans les conditions mentionnées dans le tableau III.

15 L'exemple 21, non conforme à l'invention, a été effectué en absence de polymère. Les exemples 25 et 26 sont des essais comparatifs avec l'utilisation de la soude et du silicate ou de la soude et du sulfate de magnésium à la place du carbonate de sodium et le polylactone.

20 **EXEMPLES 27 à 41**

Une pâte KRAFT de feuillus (KF3) d'origine industrielle, ayant les caractéristiques suivantes :

25 Blancheur = 31,9° ISO

Indice Kappa = 15,2

DP = 1 600

après cuisson et délignification par l'oxygène est soumise à un prétraitement par l'agent complexant a) en milieu basique puis est traitée par le peroxyde d'hydrogène dans les conditions opératoires reportées dans le tableau IV.

30 Les exemples 35 et 40 sont non conformes à l'invention.

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Exemple	Consistance %	Température °C	Durée min	Pression bar	H ₂ O ₂ %	Na ₂ CO ₃ %	Polymère %	Blanc °ISO	IK	DP
14	15	150	20	10	2	6	0,5	81,6	6,1	1000
15	15	130	60	10	2	6	0,5	80,3	6,2	1170
16	15	140	20	30	2	6	0,5	81,2	6,1	1120
17	15	130	40	10	3	8	0,5	83,2	6,1	900
18	15	150	20	10	2	0	8% silicate	77,6	6,6	1300
19	15	150	20	3,8	2	6	0,5	74,6	6,7	1100

Tableau II

Exemple	Consistance %	Température °C	Durée min	Pression bar	H ₂ O ₂ %	Na ₂ CO ₃ %	Polymère %	Blanc °ISO	IK	DP
20	15	140	20	10	2	8	0,5	70,3	5,1	960
21	15	140	20	10	2	8	0	59,1	5,6	910
22	15	140	20	10	2	8	0,1	66	5	nd
23	15	140	20	10	2	8	0,3	70	4,8	960
24	15	140	20	10	2	8	0,75	70	4,9	960
25	15	150	30	10	2	0,5 % soude	4% silicate	67	3,4	1040
26	15	140	20	10	2	3,5 % soude	0,1 % sulfate	57,5	5,3	910

8

Tableau III

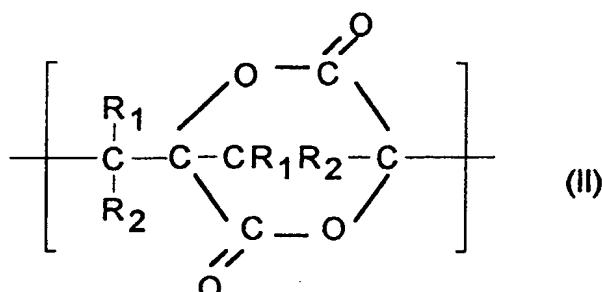
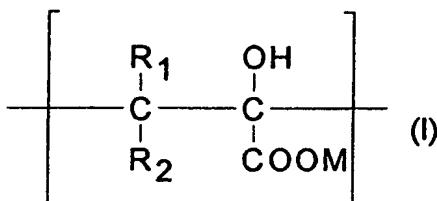
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Exemple	Consistance	Température	Durée	Pression	H ₂ O ₂	Na ₂ CO ₃	Polymère	Blanc	IK	DP
	%	°C	min	bar	%	%	%	° ISO		
27	15	140	20	10	1	6	1	61,5	8,3	nd
28	15	140	20	10	2	6	1	72,8	6,8	1070
29	15	140	20	10	3	6	1	77,9	6,3	nd
30	15	140	20	10	4	6	1	81,3	5,7	nd
31	10	140	20	10	2	6	1	70	7,4	nd
32	20	140	20	10	2	6	1	72,5	6,9	nd
33	15	130	20	10	2	6	1	70,7	6,9	nd
34	15	150	20	10	2	6	1	72,4	6,7	nd
35	15	140	20	2,6	2	6	1	67	8	nd
36	15	140	20	20	2	6	1	73,3	6,7	nd
37	15	140	30	10	2	8	1	73,1	6,9	1120
38	15	140	30	10	2	6	1	73,7	6,8	1110
39	15	140	30	10	2	4	1	71,6	7,5	nd
40	15	140	30	10	2	8	0	61	7,2	nd
41	15	140	30	10	2	2 % soude	1	71,3	7	1300

Tableau IV

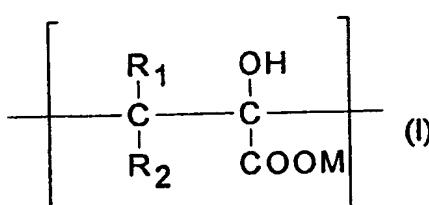
Revendications

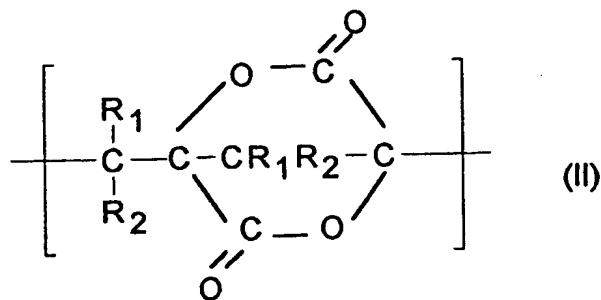
5 1. Procédé de délimification et de blanchiment d'une pâte chimique caractérisé en ce qu'après prétraitement par un agent complexant ou séquestrant de métaux de transition, il comprend une ou plusieurs étape(s) dans laquelle ou lesquelles la pâte, subit un traitement par le peroxyde d'hydrogène à une température T supérieure à 100°C, à une pression supérieure à 1,5 fois la pression de vapeur d'eau saturante à la température T, en présence d'un polymère comprenant des motifs de formule (I) et/ou de formule (II):



35 dans lesquelles R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone et M représente un atome d'hydrogène, un groupement ammonium ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, et en présence d'un composé A choisi parmi l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, les carbonates de métal alcalin ou alcalino-terreux.

40 2. Procédé de délimification et de blanchiment d'une pâte chimique, sans effluent, caractérisé en ce qu'après prétraitement par un agent complexant ou séquestrant de métaux de transition, il comprend (i) une ou plusieurs étape(s) dans laquelle ou lesquelles la pâte, subit un traitement par le peroxyde d'hydrogène à une température T supérieure à 100°C, à une pression supérieure à 1,5 fois la pression de vapeur d'eau saturante à la température T, en présence d'un polymère comprenant des motifs de formule (I) et/ou de formule (II):





dans lesquelles R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone et M représente un atome d'hydrogène, un groupement ammonium ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, et en présence d'un composé A choisi parmi les carbonates de métal alcalin ou alcalino-terreux, (ii) un ou plusieurs lavage à l'eau de la pâte à l'issue de ce traitement (iii) et incinération de l'eau de lavage.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'avant traitement au peroxyde d'hydrogène, la pâte est soumise à une ou plusieurs étape(s) de délignification.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'agent délignifiant est choisi parmi l'oxygène, l'ozone, un peracide organique ou minéral.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'agent complexant est le DTPA.
6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le pH du milieu, lors du prétraitement, est compris entre 8 et 10.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le composé A est le carbonate de sodium.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la quantité de carbonate de sodium utilisée est comprise entre 1 et 15 % par rapport à la matière sèche de la pâte.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le polymère est l'acide poly- α -hydroxyacrylique ou le polylactone ou les sels correspondants.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le poids moléculaire moyen du polymère est compris 2000 et 100 000.
11. Procédé selon la revendication 9 ou 10 caractérisé en ce que la quantité du polymère utilisée est comprise entre 0,1 et 1 % par rapport à la masse de la pâte à l'état sec.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que la pression du milieu ait atteint une valeur supérieure à 1,5 fois la pression de la vapeur d'eau saturante à la température T avant que sa température ne dépasse 100° C.

fig. 1

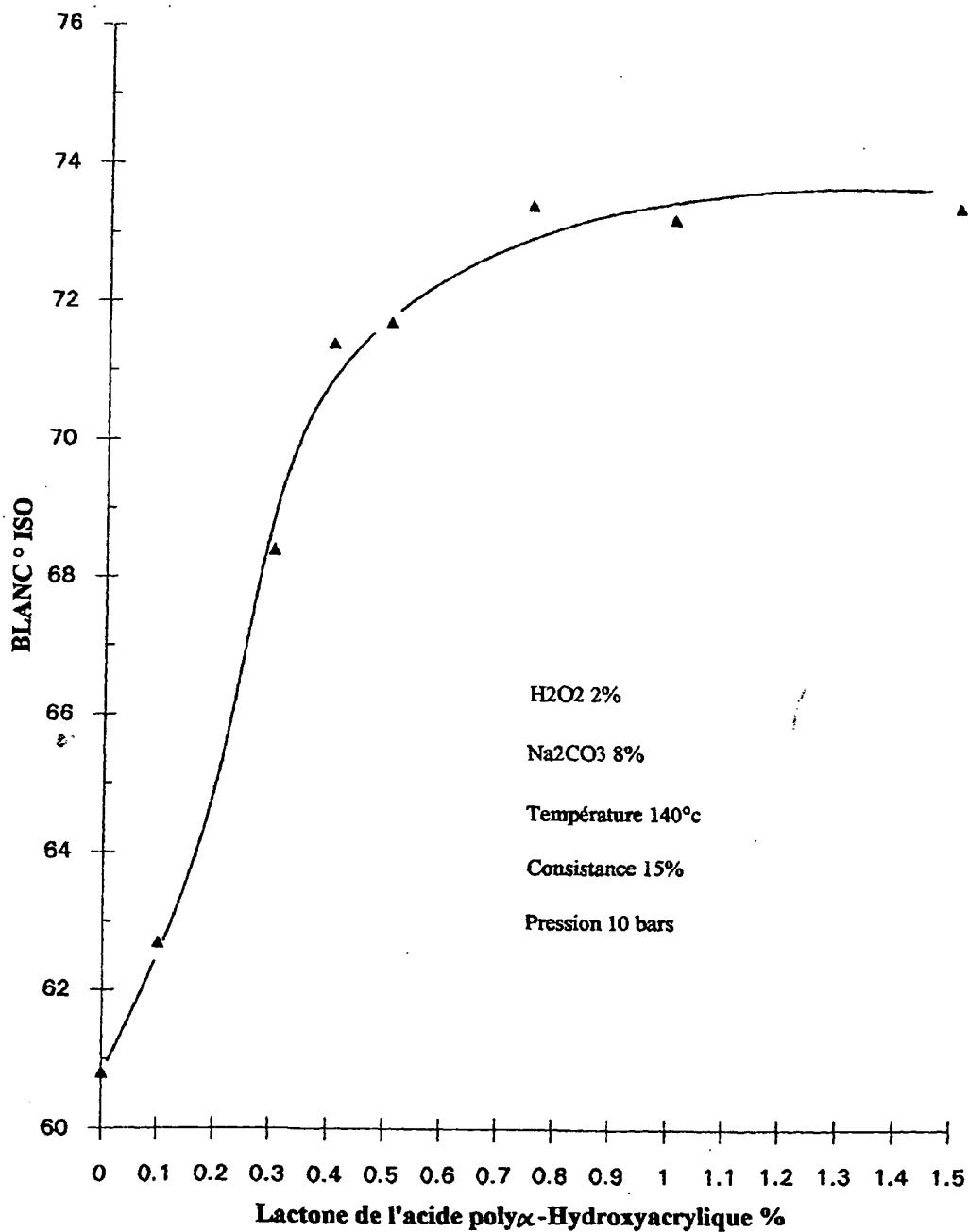


fig. 2

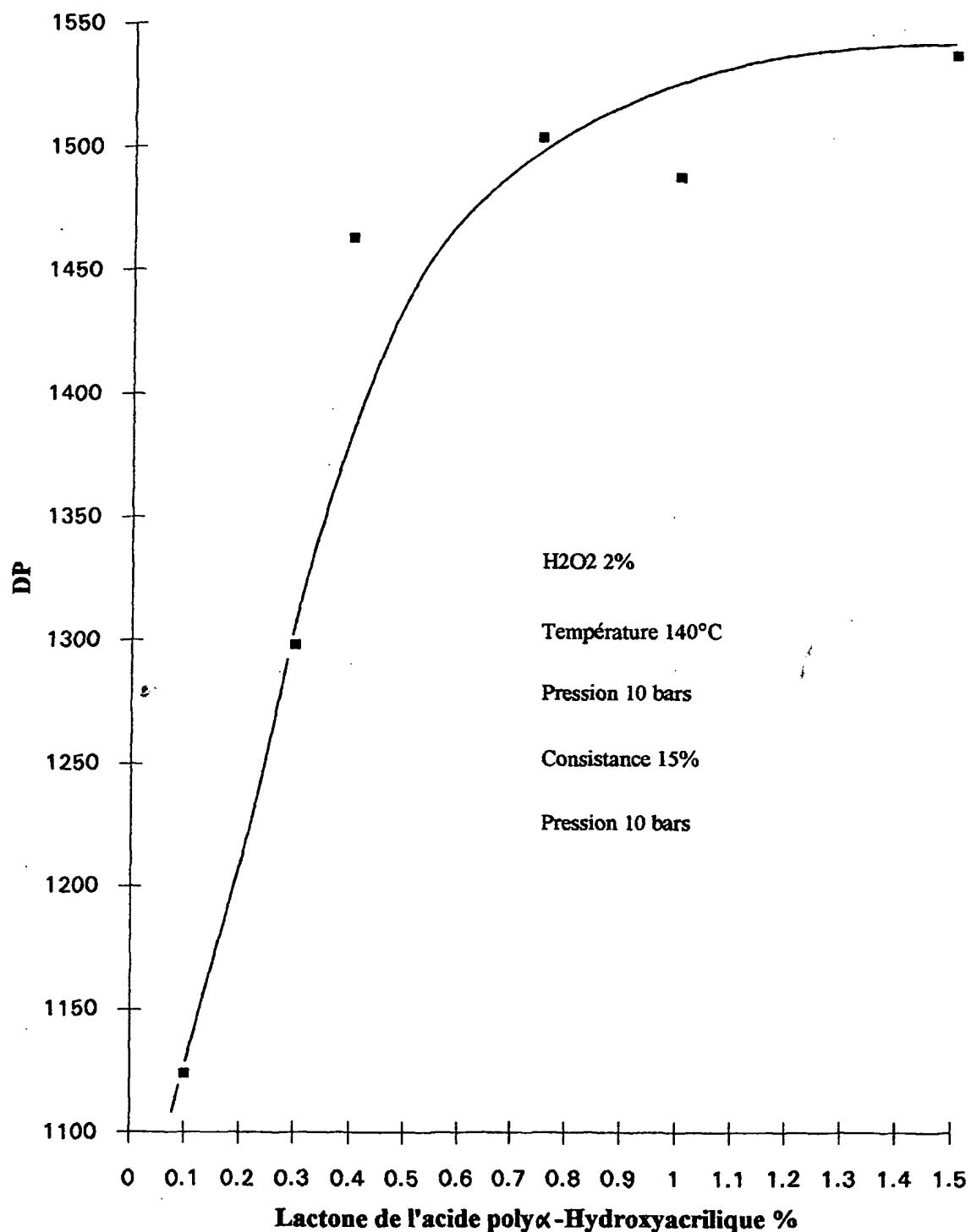
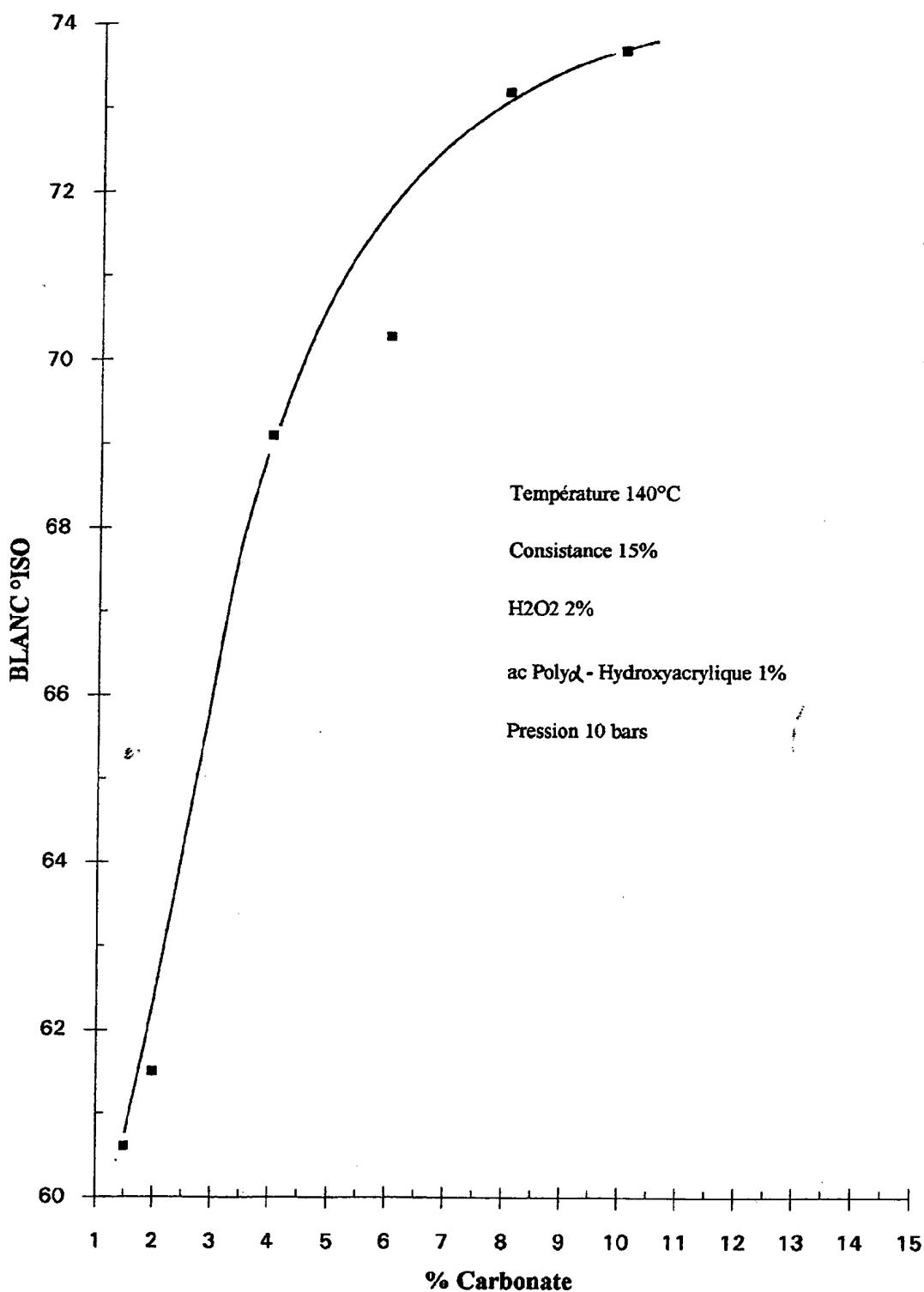


Fig. 3





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 0497

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl6)
Y	WO 95 31599 A (ELF ATOCHEM SA) 23 Novembre 1995 * page 5, ligne 6 - page 10, ligne 5 * ---	1,3-6, 9-12	D21C9/16 D21C9/10
D,Y	FR 2 342 365 A (SOLVAY) 23 Septembre 1977 * page 4, ligne 26 - ligne 28 * * page 6, ligne 31 - page 9, ligne 7 * ---	1,3-6, 9-12	
A	WO 95 04188 A (KVAERNER PULPING TECHNOLOGIES AB) 9 Février 1995 * page 5, ligne 25 - ligne 32; revendications * ---	2	
A	WO 94 29511 A (KAMYR AB) 22 Décembre 1994 * le document en entier * -----	1,3-6	
DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHE (Int.Cl6)			
D21C			
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	18 Juillet 1997	Bernardo Noriega, F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-bérite P : document intercalaire			